

1/1 - (C) FILE CA
 AN - 133:325493 CA
 ED - Entered STN: 23 Nov 2000
 TI - Acrylate polymer particles and cosmetic or topical preparations containing them
 IN - Sakuma, Itaru; Hama, Yukio; Motomura, Takashi
 PA - Sekisui Plastics Co., Ltd., Japan
 SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.
 CODEN: JKXXAF

XP-002342745

DT - Patent
 LA - Japanese
 IC - ICM A61K007-00
 ICS A61K007-02
 CC - 62-4 (Essential Oils and Cosmetics)
 Section cross-reference(s): 63

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN	JP2000302624	A2	20001031	JP 1999-114935	19990422 <--
				JP 1999-114935	19990422

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2000302624	ICM	A61K007-00
	ICS	A61K007-02

AB - Title preps., which show smooth and soft skin feeling, compatibility with the skin, and wrinkle-masking effect, contain 1-60 wt.% particles comprising (A) 100 wt. parts crosslinked (meth)acrylic acid ester polymer particles showing av. particle size 0.5-100 .mu.m and compressive strength 0.05-0.6 kg/mm2 and (B) 3-40 wt. parts org. resin particles having particle size 1/1000-1/5 of that of A and attached to the surfaces of A. Et acrylate (90 wt. parts) and 10 wt. parts 1,6-hexanediol dimethacrylate were suspension-polymd. in the presence of 20 wt. parts Tospearl 105 (spherical silicone particle, av. particle size 0.5 .mu.m) to give acrylic particles having silicone microparticles on the surfaces. A powder foundation contg. the particles was formulated.

ST - acrylate polymer particle cosmetic topical prepn; silicone microparticle polyacrylate particle cosmetic topical

IT - Silsesquioxanes

RL: BUU (Biological use, unclassified); THU (Therapeutic use); BIOL (Biological study); USES (Uses)

(Me, microparticles, Tospearl 105; particles comprising acrylate polymer particles and org. microparticles for cosmetic or topical preps.)

IT - Fluoropolymers, biological studies

RL: BUU (Biological use, unclassified); THU (Therapeutic use); BIOL (Biological study); USES (Uses)

(microparticles; particles comprising acrylate polymer particles and org. microparticles for cosmetic or topical preps.)

IT - Cosmetics

(particles comprising acrylate polymer particles and org. microparticles for cosmetic or topical preps.)

IT - Drug delivery systems
 (topical; particles comprising acrylate polymer particles and org. microparticles for cosmetic or topical preps.)

IT - 7631-86-9, Silica, biological studies
 RL: BUU (Biological use, unclassified); THU (Therapeutic use); BIOL (Biological study); USES (Uses)
 (colloidal, hydrophobic; particles comprising acrylate polymer particles and org. microparticles for cosmetic or topical preps.)

IT - 9011-14-7, Poly(methyl methacrylate) 112153-71-6, R 812
 RL: BUU (Biological use, unclassified); THU (Therapeutic use); BIOL (Biological study); USES (Uses)
 (microparticles; particles comprising acrylate polymer particles and org. microparticles for cosmetic or topical preps.)

IT - 110017-12-4P
 RL: BUU (Biological use, unclassified); SPN (Synthetic preparation); THU (Therapeutic use); BIOL (Biological study); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (particles comprising acrylate polymer particles and org. microparticles for cosmetic or topical preps.)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-302624
(P2000-302624A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	4 C 0 8 3
7/02		7/02	M

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-114935

(22) 出願日 平成11年4月22日 (1999. 4. 22)

(71) 出願人 000002440

積水化成成品工業株式会社
大阪市北区西天満二丁目4番4号

(72) 発明者 佐久間 到

滋賀県蒲生郡蒲生町宮川248-76

(72) 発明者 浜 幸男

滋賀県甲賀郡水口町泉1259

(72) 発明者 本村 隆司

滋賀県甲賀郡水口町泉1259

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル酸エステル系樹脂粒子及びそれを含む外用剤

(57) 【要約】

【課題】 優れた感触（滑らかさ、ソフト感、伸び）及び効果（良好な皮膚への付着性）を付与するアクリル酸エステル系樹脂粒子及びそれを含有する外用剤を提供することを課題とする。

【解決手段】 平均粒子径が0.5～100μm、圧縮強度が0.05～0.6kgf/mm²である架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子100重量部と、該樹脂粒子の1/1000～1/5の平均粒子径を有する有機樹脂微粒子3～40重量部とを含み、有機樹脂微粒子が該樹脂粒子の表面に付着してなることを特徴とするアクリル酸エステル系樹脂粒子及びそれを含有する外用剤により上記課題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒子径が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、圧縮強度が $0.05 \sim 0.6 \text{ kgf/mm}^2$ である架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子 100 重量部と、該樹脂粒子の $1/1000 \sim 1/5$ の平均粒子径を有する有機樹脂微粒子 $3 \sim 40$ 重量部とを含み、有機樹脂微粒子が該樹脂粒子の表面に付着してなることを特徴とするアクリル酸エステル系樹脂粒子。

【請求項 2】 架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子は、その表面に無機微粒子を付着させてなり、該無機微粒子が、該樹脂粒子の $1/10000 \sim 1/100$ の平均粒子径を有し、樹脂粒子 100 重量部に対し $0.05 \sim 5$ 重量部の割合で付着されている請求項 1 に記載の樹脂粒子。

【請求項 3】 無機微粒子が、疎水化処理された無機微粒子である請求項 2 に記載の樹脂粒子。

【請求項 4】 有機樹脂微粒子が、シリコン系樹脂又はフッ素系樹脂の微粒子である請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の樹脂粒子。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載のアクリル酸エステル系樹脂粒子を $1 \sim 60$ 重量%含有してなることを特徴とする外用剤

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリル酸エステル系樹脂粒子及びそれを含む外用剤に関する。更に詳しくは、本発明は、特に外用剤に使用された場合、極めて優れた感触（滑らかさ、ソフト感、伸び）及び効果（良好な皮膚への付着性、皴隠し効果）を付与するアクリル酸エステル系樹脂粒子及びそれを含有する外用剤に関する。本発明の樹脂粒子は、化粧品や外用医薬品等の外用剤、塗料や成形用組成物の添加剤に好適に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】化粧品用粉体を含有する化粧品としては、ファンデーション、白粉、ほほ紅、アイシャドー等のメイクアップ化粧品、ポディーパウダー、ベビーパウダー等のポディー化粧品、プレシェーブローション、ボディローション、アフターシェーブローション等のローション等が市販されている。

【0003】これらの化粧用粉体を含有する化粧料においては、肌上での伸びの向上、感触向上、皴隠し効果等の機能を付与することを目的として、ナイロン粒子、ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、シリコン粒子、ウレタン粒子、ポリエチレン粒子等の樹脂粒子、シリカ粒子のような無機粒子が配合されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、シリカ粒子は、伸びに優れているという点では満足のいくもの

ではあるが、反面、ソフトな感触、滑らかな感触を付与することはできず、不十分なものであった。

【0005】また、ナイロン粒子、シリコン粒子は滑らかな感触を付与することができるものの、ソフトな感触を付与するという点では不十分であった。

【0006】一方、ウレタン粒子、ポリエチレン粒子等の柔らかい粒子は、ナイロン粒子、ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、シリカ粒子に比べ、化粧料にソフトな感触を付与することは可能であるが、滑らかさを付与するという点では不十分であった。

【0007】従って、これまで、伸び、滑らかさ、かつソフト感を化粧料に付与するという点で満足できる樹脂粒子はなかった。更に、クリーム、軟膏、乳剤、ローションの形態の外用医薬品の分野においても、伸び、滑らかさ、かつソフト感を外用医薬品に付与することが望まれている。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで本発明の発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の平均粒子径及び圧縮強度を有する架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子の表面に、特定の平均粒子径を有する有機樹脂微粒子を付着させた樹脂粒子を外用剤に含有させると、優れた感触（伸び、滑らかさ、ソフト感）のみならず、意外にも優れた皮膚への付着性及び皴隠し効果を有することを見いだし本発明を完成させるに至った。更に、この樹脂粒子は、塗料や成形用組成物の添加剤としても有用であることを見いだししている。

【0009】かくして本発明によれば、平均粒子径が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、圧縮強度が $0.05 \sim 0.6 \text{ kgf/mm}^2$ である架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子（以下、単に樹脂粒子と称する）100 重量部と、該樹脂粒子の $1/1000 \sim 1/5$ の平均粒子径を有する有機樹脂微粒子 $3 \sim 40$ 重量部を含み、有機樹脂微粒子が該樹脂粒子の表面に付着してなることを特徴とするアクリル酸エステル系樹脂粒子（以下、配合剤とも称する）が提供される。

【0010】更に本発明によれば、上記配合剤を $1 \sim 60$ 重量%を含有してなることを特徴とする外用剤が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子に使用する樹脂粒子は、 $0.05 \sim 0.6 \text{ kgf/mm}^2$ の圧縮強度を有している。

【0012】圧縮強度が 0.05 kgf/mm^2 未満であると、樹脂粒子の感触が感じられないため、外用剤、塗料や成形用組成物（以下、含有対象物と称する）に含有させた場合、その感触（伸び、滑らかさ、ソフト感）を向上させることができないため好ましくない。一方、 0.60 kgf/mm^2 を越えると逆に樹脂粒子の感触は感じられるものの、その感触が従来の樹脂粒子に近い

ものとなり、十分なソフト感、滑らかさ、伸びを含有対象物に付与することができないため好ましくない。

【0013】ここでいう圧縮強度は、島津製作所（株）製の微小圧縮試験器HCTM200を使用して測定した値である。すなわち、樹脂粒子1個を一定の負荷速度で1gfの荷重まで圧縮試験を行った場合に、粒子径の10%変形時の荷重と粒子径とから下記式によって算出される値である。

【0014】圧縮強度（kgf/mm²）＝2.8×荷重（kgf）／{π×粒子径（mm）×粒子径（mm）}

本発明における樹脂粒子は、架橋剤の存在下、（メタ）アクリル酸エステル系単量体を水性懸濁重合、乳化重合、シード重合又は分散重合により重合させて得ることができる。この内、容易に樹脂粒子が得られるという観点から、水性懸濁重合で製造するのが好ましい。なお、用語（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタクリルの両方を含む概念である。

【0015】（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、油溶性のものを使用することが好ましい。更に、

（メタ）アクリル酸とエステル結合を形成する置換基の炭素数が1～12の（メタ）アクリル酸エステル系単量体を使用することが好ましい。具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル等のメタアクリル酸エステル等が挙げられる。特に、炭素数が1～8のアクリル酸エステルを使用することが好ましい。更に、このアクリル酸エステルを全単量体中50～95重量%の割合で含有させることが好ましい。

【0016】また、（メタ）アクリル酸エステル系単量体と共重合可能な単量体、例えばスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、酢酸ビニル等のビニル基を有する他の単量体を、得られる樹脂粒子の性能が低下しない範囲内で一種以上加えてもよい。

【0017】更に、本発明で使用される樹脂粒子は、目的の圧縮強度を付与するため、かつ含有対象物（特に、化粧品）に配合した場合に好ましい感触（伸び、滑らかさ、ソフト感）を付与するために架橋されている。

【0018】架橋した樹脂粒子を得るには、ビニル基を複数個有する架橋性単量体の存在下で重合反応が実施される。

【0019】このような架橋性単量体としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、デカエチレングリコールジ

（メタ）アクリレート、ペンタデカエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタコンタヘクタエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、メタクリル酸アリル、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、フタル酸ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びこれらの誘導体である芳香族ジビニル系単量体が挙げられる。これらを単独又は複数種組み合わせ用いてもよい。

【0020】これら架橋剤の中でも、エチレングリコールジメタアクリレート、ジエチレングリコールジメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタアクリレート等のメタアクリル酸エステル系架橋剤及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエステルアクリレートは皮膚刺激性が低いと、化粧品及び外用医薬品用途に特に適している。また架橋剤は、全単量体中5～50重量%となるよう使用するのが好ましい。

【0021】これらの単量体及び架橋剤は、単独で、又は複数組合わせて用いられ、最終的に圧縮強度が0.05～0.6kgf/mm²、好ましくは0.1～0.4kgf/mm²となるようにそれらの組成及び配合量が決められる。

【0022】更に、樹脂粒子中に、着色顔料を含ませてもよい。樹脂粒子内に着色顔料を含ませることにより、単に樹脂粒子と着色顔料を混合した場合に生じていた、着色顔料の凝集や、乾粉から湿粉に変化して色味が著しく変化することによる使用時の色むらを防ぐことができる。

【0023】着色顔料は、樹脂粒子の重合に用いる溶媒相、油相に難溶性のものを使用することが好ましい。

【0024】着色顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、水酸化鉄、酸化クロム、水酸化クロム、群青、紺青、マンガバイオレット、群青紫、チタンブラック、カーボンブラック、アルミニウム粉、雲母チタン、オキシ塩化ビスマス、酸化鉄処理雲母チタン、紺青処理雲母チタン、

カルミン処理雲母チタン、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、ヒドロキシシアバタイト、ゼオライト、アルミナ、タルク、マイカ、ベントナイト、カオリン、セリサイト等の無機顔料、タートラジン、サンセットエロ FCF、ブリリアントブルー FCF 等のアルミニウムレーキ、ジルコニウムレーキ、バリウムレーキ、ヘリンドンピンク CN、リソールルピン BCA、レーキレッド CBA、フタロシアニンブルー、パーマネントオレンジ等の有機顔料が挙げられる。これら着色顔料は、単独又は複数種組合わせてもよい。

【0025】樹脂粒子中の着色顔料の含有量は、全重量の内 1~70 重量%が好ましい。含有量が 1 重量%以下では、着色顔料を配合する効果が極めて薄くなるので好ましくない。一方、含有量が 70 重量%以上では、重合前の分散液を製造する段階で、樹脂単量体に対する着色顔料が多すぎ、分散液の粘度が非常に高くなり、樹脂粒子の製造が難しくなるので好ましくない。

【0026】着色顔料の分散方法は特に限定されないが、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル、リン酸エステル、及びフォスホン酸、並びにこれらの塩や、シラン、チタネート、アルミネート等のカップリング剤を用いて顔料の表面を疎水化処理した後、重合系に添加する方法が挙げられる。疎水化処理剤の顔料に対する添加量は 0.1~30 重量%が好ましい。

【0027】着色顔料の分散装置としては、分散系に十分な分散エネルギーを与えられるものであれば特に限定されない。例えば、ボールミル、サンドミル、超音波分散機、ホモジナイザー等が挙げられる。

【0028】上記樹脂粒子を形成する際には、必要に応じて、重合開始剤、分散剤、界面活性剤等が使用される。

【0029】重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド等の油溶性過氧化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等の油溶性アゾ化合物が挙げられる。

【0030】分散剤としては、リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム等の難水溶性無機塩、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子が挙げられる。

【0031】更に、界面活性剤としては、オレイン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性

剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル等のノニオン界面活性剤、ラウリルジメチルアミノオキサイドのような両性界面活性剤等が挙げられる。

【0032】これらの分散剤、界面活性剤は、単独又は複数種組み合わせて使用してもよい。

【0033】重合開始剤の単量体に対する添加量は、0.1~1 重量%で、分散剤の単量体に対する添加率は 0.5~10 重量%で、界面活性剤を用いる時は水に対し 0.01~0.2 重量%添加することが好ましい。

【0034】次に、重合反応は、上記樹脂単量体相と溶媒相(例えば、水相)とを混合したのち、攪拌しながら昇温して開始させる。重合開始温度は 40~90℃とするのが好ましい。そして、この温度で保持しながら、一般的に 1~10 時間程度重合させることが好ましい。

【0035】この時、単量体と溶媒との混合条件及び攪拌条件をコントロールすることで、樹脂粒子の平均粒子径を適宜決定することができる。混合条件及び攪拌条件のコントロールは、例えば、ホモジナイザー、回転羽根と機壁あるいは回転羽根同士のギャップにかかる高シェアーを利用した乳化分散機を使用したり、超音波分散機等を用いて分散したり、セラミックマイクロ多孔膜にモノマー水溶液を加圧して通し分散媒に圧入等して行うことができる。

【0036】樹脂粒子は、0.5~100 μm の平均粒子径を有するものが使用される。0.5 μm 未満あるいは 100 μm を超えると、含有対象物の感触が悪化するので好ましくない。また、ここでいう平均粒子径は、コールターカウンター法で測定される粒子径を意味する。

【0037】重合終了後、必要に応じて分散剤を酸等で分解し、濾過、洗浄、乾燥、粉碎、分級を行うことにより、本発明の目的物である架橋(メタ)アクリル酸エステル系樹脂粒子を得ることができる。なお、架橋(メタ)アクリル酸エステル系樹脂粒子自体の製造は、特開平 3-37201 号公報に記載された方法を利用してもよい。

【0038】本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子は、このようにして得られる樹脂粒子表面に特定の平均粒子径を有する有機樹脂微粒子を付着させて得られるものである。

【0039】上記有機樹脂微粒子は、樹脂粒子製造時の樹脂粒子同士の合着防止並びに含有対象物に配合した時に樹脂粒子特有の良好な感触、特に化粧品では、皮膚への付着性及び微隠し効果を発揮するため用いられる。

【0040】有機樹脂微粒子としては、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリスチレン系樹脂、シリコン系樹

脂、フッ素系樹脂その他疎水性樹脂等の微粒子が挙げられる。

【0041】上記有機樹脂微粒子の中でも特にシリコン系樹脂、フッ素系樹脂の球状微粒子が撥水性、撥油性が優れていること、特に感触が優れていることからより好ましい。更に、これら微粒子は、この効果以上に、予想外ではあるが、皮膚への付着性が高く、光線の散乱性が高いため、優れた隠蔽効果を有している。

【0042】本発明で使用される樹脂粒子は圧縮強度が低いため、特定の平均粒子径の有機樹脂微粒子を特定量添加混合することにより、樹脂粒子表面に付着させることが可能であり、樹脂粒子が持つ独特の感触を生かしたまま、極めて良好な性能を発揮することが可能となる。圧縮強度が高い粒子に、有機樹脂微粒子を添加混合した場合にみられる感触の悪化等はみられない。

【0043】有機樹脂微粒子の平均粒子径は、樹脂粒子の $1/1000 \sim 1/5$ であることが好ましく、更に、 $1/500 \sim 1/10$ であることが好ましい。平均粒子径が $1/1000$ 未満あるいは $1/100$ を超えると、樹脂粒子の合着防止効果が低下するとともに、含有対象物に配合したときに良好な感触（伸び、滑らかさ、ソフト感）、皮膚への付着性を得ることができないため好ましくない。より具体的には、有機樹脂微粒子の平均粒子径は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0044】また、ここでいう平均粒子径はコールター法あるいはレーザー回折法によって測定された平均粒子径を意味する。

【0045】これら有機樹脂微粒子は、樹脂粒子の懸濁重合時、洗浄濾過した後、乾燥前あるいは乾燥中に添加することによって容易に付着することができる。また、乾燥後に添加すれば有機樹脂微粒子をより強固に付着することができるため好ましい。更に、各工程において、通常の粉体混合機、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等にて短時間混合することによって、より強固に付着することも可能である。この場合、自動乳鉢、ボールミルのような強い混合圧縮操作を伴う混合機あるいはハイブリダイザーのような攪拌翼の周速が 50 m/s を越える強力な混合機は、樹脂粒子が変形・合着して、目的とするアクリル酸エステル系樹脂粒子が得られ難いので好ましくない。

【0046】有機樹脂微粒子の添加量は、樹脂粒子の表面積の比率により変動するが、樹脂粒子 100 重量部に対し、 $3 \sim 40$ 重量部添加される。添加量がこの範囲外では、樹脂粒子の合着が発生したり、含有対象物に配合したときの感触が悪化することとなる。より好ましい添加量は、 $10 \sim 30$ 重量部である。

【0047】更に、上記有機樹脂微粒子を付着させる前に、樹脂粒子の乾燥工程等において予め無機微粒子を付着させておくと、樹脂粒子の合着が防止され、極めて効率よく有機樹脂微粒子を付着させることが可能となり、

より性能を向上させることができる。

【0048】無機微粒子は、疎水性及び親水性のものをいずれも使用することができる。例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、酸化鉄、酸化亜鉛等が挙げられる。これら無機微粒子の中でも、特に親水性の無機微粒子表面を疎水化処理した微粒子が好ましい。

【0049】疎水化処理の方法としては、親水性の無機微粒子を親水基と疎水基を有する表面処理剤で処理する方法が挙げられる。具体的には、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等のカップリング剤、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等のシリコンオイルやシリコン樹脂、疎水基と親水基を有する界面活性剤やアクリル系樹脂、アミノ酸、レシチン等により湿式又は乾式条件下で表面処理する方法が挙げられる。

【0050】特に、疎水性コロイダルシリカが、効率よく樹脂粒子に付着して良好な性能を発揮するため特に好ましい。

【0051】無機微粒子の平均粒子径は、樹脂粒子の $1/10000 \sim 1/100$ であることが好ましく、更に、 $1/2000 \sim 1/200$ であることが好ましい。平均粒子径が $1/10000$ 未満あるいは $1/100$ を超えると樹脂粒子の合着防止効果が低下するとともに、特に化粧料に配合したときに良好な感触を得ることができないため好ましくない。より具体的には、無機微粒子の平均粒子径は、 $5 \sim 50 \text{ nm}$ であることが好ましい。なお、ここでいう平均粒子径は電子顕微鏡観察法によって計算された値を意味する。

【0052】これら無機微粒子は、樹脂粒子の重合工程、濾過工程、乾燥工程、粉碎工程、分級工程のいずれか、あるいは複数の工程にわたって添加することができる。特に、乾燥工程、粉碎工程で添加することが好ましい。

【0053】無機微粒子は、樹脂粒子 100 重量部に対し、 $0.05 \sim 5$ 重量部添加することが好ましく、 $0.5 \sim 4$ 重量部添加することが更に好ましい。添加量が上記範囲外では、樹脂粒子の合着が発生したり、含有対象物に配合したときの感触が悪化するので好ましくない。

【0054】このようにして、得られた本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子をさらに油剤、シリコン化合物、フッ素化合物等の表面処理剤で処理することも可能である。樹脂粒子を表面処理することにより撥水性や撥油性を高めることが可能となる。そのため、特に化粧料に配合した場合、肌に付着させた後も水や汗、皮脂等に濡れにくく、長時間使用していても化粧くずれを起こしにくい化粧料を提供することが可能となる。

【0055】油剤は、特に限定されないが、例えば流動パラフィン、スクワラン、ワセリン、パラフィンワックス等の炭化水素油、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミ

チン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、ウン
デシレン酸、オキシステアリン酸、リノール酸、ラノリ
ン脂肪酸、合成脂肪酸等の高級脂肪酸、トリオクタン酸
グリセリル、ジカプリン酸プロピレングリコール、2-
エチルヘキサン酸セチル、ステアリン酸イソセチル等の
エステル油、ミツロウ、鯨ロウ、ラノリン、カルナウバ
ロウ、キャンデリラロウ等のロウ類、アamani油、綿実
油、ヒマシ油、卵黄油、ヤシ油等の油脂類、ステアリン
酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛等の金属石鹸、セチルアルコー
ル、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高
級アルコール等が挙げられる油剤処理する方法は特に限
定されないが、例えば、アクリル酸エステル系樹脂粒子
に油剤を添加しミキサー等で攪拌することにより油剤を
コーティングする乾式法や油剤をエタノール、プロパノ
ール、酢酸エチル、ヘキサン等の適当な溶媒に加熱溶解
し、それにアクリル酸エステル系樹脂粒子を加え混合攪
拌後、溶媒を減圧除去又は加熱除去することにより油剤
をコーティングする湿式法等を利用することができる。

【0056】シリコーン化合物としては、ジメチルポリ
シロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、メ
チルフェニルポリシロキサン、アクリル-シリコーン系
グラフト重合体、有機シリコーン樹脂部分架橋型オルガ
ノポリシロキサン重合体等が挙げられる。

【0057】シリコーン化合物処理する方法は特に限定
されないが、例えば、先に述べた乾式法や湿式法を利用
できる。また、必要に応じ焼き付け処理を行ったり、反
応性を有するシリコーン化合物の場合は反応触媒等を適
宜添加してもよい。

【0058】フッ素化合物としては、パーフルオロアル
キル基含有エステル、パーフルオロアルキルシラン、パー
フルオロポリエーテル、パーフルオロ基を有する重合
体等が挙げられる。

【0059】フッ素化合物処理する方法は特に限定され
ないが、例えば、先に述べた乾式法や湿式法を利用でき
る。また、必要に応じ焼き付け処理を行ったり、反応性
を有するフッ素化合物の場合は反応触媒等を適宜添加し
てもよい。

【0060】これら表面処理剤は単独又は複数種適宜選
択して使用することが可能である。また、これらの表面
処理剤の添加量は、アクリル酸エステル系樹脂粒子の粒
子径等によっても異なるが、アクリル酸エステル系樹脂
粒子に対して0.01~50重量%、特に0.1~10
重量%が好ましい。表面処理剤の配合量が0.01重量
%より少なければ、撥水性や撥油性が十分に得られず、
50重量%を超える場合、添加量の増加に見合った顕著
な効果の増進が認められなかったり、凝集が生じたりす
るので好ましくない。

【0061】このようにして得られた本発明のアクリル
酸エステル系樹脂粒子を配合剤として、1~60重量%
の範囲で含有させることにより本発明の外用剤が得られ

る。ここで外用剤には、化粧料、外用医薬品が含まれ
る。また、配合剤として外用剤へ含有させる方法は特に
限定されず、公知の方法をいづれも用いることができ
る。

【0062】化粧料としては、石鹸、ボディシャンプ
ー、洗顔クリーム、スクラブ洗顔料等の洗浄用化粧品、
化粧水、クリーム、乳液、パック類、おしろい類、ファン
デーション、口紅、リップクリーム、頬紅、眉目化粧
品、マニキュア化粧品、洗髪用化粧品、染毛料、整髪
料、芳香性化粧品、歯磨き、浴用剤、制汗剤、日焼け止
め製品、サンタン製品、ボディーパウダー、ベビーパウ
ダー等のボディー用化粧料、ひげ剃り用クリーム、プレ
シェーブローション、アフターシェーブローション、ボ
ディローション等のローション等が挙げられる。しかし
ながら、本発明の効果が認められるものであれば、上記
化粧料に限定されない。

【0063】外用医薬品としては、皮膚に適用するもの
であれば特に限定されない。具体的には医薬用クリー
ム、軟膏、医薬用乳剤、医薬用ローション等が挙げられ
る。

【0064】配合量が1重量%未満であると樹脂粒子が
少なすぎて添加した効果が明確に認められないため好ま
しくない。また、60重量%を超えると、それ以上に添加
量を増加したとしても、添加量の増加に見合った顕著な
効果の増進が認められないため好ましくない。より好ま
しい配合量は、3~40重量%である。

【0065】また、本発明の効果を損なわない範囲で、
外用剤に一般に用いられている成分を目的に応じて配合
することができる。そのような成分として、例えば、
水、低級アルコール、油脂及びロウ類、炭化水素、高級
脂肪酸、高級アルコール、ステロール、脂肪酸エステ
ル、金属石鹸、保湿剤、界面活性剤、高分子化合物、色
材原料、香料、防腐・殺菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収
剤、特殊配合成分が挙げられる。

【0066】油脂及びロウ類としてはアボガド油、アー
モンド油、オリーブ油、カカオ脂、牛脂、ゴマ脂、小麦
胚芽油、サフラワー油、シアバター、タートル油、椿
油、パーシク油、ひまし油、ブドウ油、マカダミアナ
ッツ油、ミンク油、卵黄油、モクロウ、ヤシ油、ローズ
ヒップ油、硬化油、シリコン油、オレンジラフィー油、
カルナバロウ、キャンデリラロウ、鯨ロウ、ホホバ油、
モンタンロウ、ミツロウ、ラノリン等が挙げられる。

【0067】炭化水素としては、流動パラフィン、ワセ
リン、パラフィン、セレシン、マイクロクリスタリンワ
ックス、スクワラン等が挙げられる。

【0068】高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリス
チン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベ
ヘニン酸、ウンデシレン酸、オキシステアリン酸、リノ
ール酸、ラノリン脂肪酸、合成脂肪酸が挙げられる。

【0069】高級アルコールとしては、ラウリルアルコ

ール、セチルアルコール、セトステアリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、ラノリンアルコール、水素添加ラノリンアルコール、ヘキシルデカノール、オクチルデカノール、イソステアリルアルコール、ホホバアルコール、デシルテトラデカノール等が挙げられる。

【0070】ステロールとしてはコレステロール、ジヒドロコレステロール、フィトコレステロール等が挙げられる。

【0071】脂肪酸エステルとしては、リノール酸エチル、ミリスチン酸イソプロピル、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、オレイン酸オクチルドデシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、イソオクタン酸セチル、パルミチン酸デシル、トリミリスチン酸グリセリン、トリ（カプリル・カプリン酸）グリセリン、ジオレイン酸プロピレングリコール、トリイソステアリン酸グリセリン、トリイソオクタン酸グリセリン、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、リンゴ酸ジイソステアリルやイソステアリン酸コレステリル、1,2-ヒドロキシステアリン酸コレステリル等の環状アルコール脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0072】金属石鹸としては、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ウンデシレン酸亜鉛等が挙げられる。

【0073】保湿剤としては、グリセリン、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、d-1-ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、ソルビトール、ヒアルロン酸ナトリウム、ポリグリセリン、キシリット、マルチトール等が挙げられる。

【0074】界面活性剤としては、高級脂肪酸石鹸、高級アルコール硫酸エステル、N-アシルグルタミン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、アミン塩、第4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤、ベタイン型、アミノ酸型、イミダゾリン型、レシチン等の両性界面活性剤、脂肪酸モノグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、蔗糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、酸化エチレン縮合物、等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

【0075】高分子化合物としては、アラビアゴム、トラガントガム、グアーガム、ローカストビーンガム、カラヤガム、アイリスモス、クインシード、ゼラチン、セラック、ロジン、カゼイン等の天然高分子化合物、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、

アルギン酸ナトリウム、エステルガム、ニトロセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、結晶セルロース等の半合成高分子化合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミド樹脂、シリコン油、ナイロン粒子、ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、シリコン粒子、ウレタン粒子、ポリエチレン粒子等の樹脂粒子等の合成高分子化合物が挙げられる。

【0076】色材原料としては、酸化鉄、群青、紺青、酸化クロム、水酸化クロム、カーボンブラック、マンガンバイオレット、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、カオリン、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、雲母、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム（焼セッコウ）、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー等の無機顔料、アゾ系、ニトロ系、ニトロソ系、キサンテン系、キノリン系、アントラキノリン系、インジゴ系、トリフェニルメタン系、フタロシアニン系、ピレン系等のタール色素が挙げられる。

【0077】ここで、上記高分子化合物や色材原料等の粉体原料については、予め表面処理が施されていてもよい。表面処理方法としては従来公知の表面処理技術が利用できる。例えば、炭化水素油、エステル油、ラノリン等による油剤処理、ジメチルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等によるシリコン処理、パーフルオロアルキル基含有エステル、パーフルオロアルキルシラン、パーフルオロポリエーテル及びパーフルオロアルキル基を有する重合体等によるフッ素化合物処理、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等によるシランカップリング剤処理、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート等によるチタンカップリング剤処理、金属石鹸処理、アシルグルタミン酸等によるアミノ酸処理、水添卵黄レシチン等によるレシチン処理、コーラーゲン処理、ポリエチレン処理、保湿性処理、無機化合物処理、メカノケミカル処理等の処理方法が挙げられる。

【0078】香料としては、ラベンダー油、ペパーミント油、ライム油等の天然香料、エチルフェニルアセテート、ゲラニオール、p-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート等の合成香料が挙げられる。

【0079】防腐・殺菌剤としては、メチルパラベン、エチルパラベン、プロピルパラベン、ベンザルコニウム、ベンゼトニウム等が挙げられる。

【0080】酸化防止剤としては、ジブチルヒドロキソトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、没食子酸プロピル、トコフェロール等が挙げられる。

【0081】紫外線吸収剤としては、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化セリウム、微粒子酸化鉄、微粒子酸化ジルコニウム等の無機系吸収剤、安息香酸系、パラアミノ安息香酸系、アントラニリック酸系、サルチル酸系、桂皮酸系、ベンゾフェノン系、ジベンゾイルメタン系等の有機系吸収剤が挙げられる。

【0082】特殊配合成分としては、エストラジオール、エストロン、エチニルエストラジオール、コルチゾン、ヒドロコルチゾン、プレドニゾン等のホルモン類、ビタミンA、ビタミンB、ビタミンC、ビタミンE等のビタミン類、クエン酸、酒石酸、乳酸、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム・カリウム、アラントインクロルヒドロキシルアルミニウム、パラフェノールスルホン酸亜鉛、硫酸亜鉛等の皮膚収斂剤、カンタリスチンキ、トウガラシチンキ、ショウキョウチンキ、センブリエキス、ニンニクエキス、ヒノキチオール、塩化カルプロニウム、ペンタデカン酸グリセリド、ビタミンE、エストロゲン、感光素等の発毛促進剤、リン酸-L-アスコルビン酸マグネシウム、コウジ酸等の美白剤等が挙げられ*

実施例 1

油相	アクリル酸エチル	90重量部
	1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート	10重量部
	過酸化ベンゾイル	0.5重量部
水相	脱イオン水	400重量部
	ポリビニルアルコール（鹸化度85%）	8重量部
	ラウリル硫酸ナトリウム	0.04重量部
	球状シリコン樹脂微粒子	20重量部

（東芝シリコン社製トスパール 105、平均粒子径0.5 μ m）

【0089】特殊機化製卓上型TKホモミキサー（回転数6000rpm）により上記の油相を水相に分散させた後、攪拌機、温度計を備えた重合器にこの分散液を入れ、70℃で10時間攪拌を続けて懸濁重合を完了した。冷却後、この懸濁液を濾過、洗浄し、荷重1gfをかけた場合の圧縮強度が0.15kgf/mm²、平均粒子径8.3 μ mの球状樹脂粒子を得た。濾過、洗浄後の脱水ケーキを攪拌翼付き回転式真空乾燥機に入れ、球状シリコン樹脂微粒子を添加した後、周速3m/sで攪拌しながら乾燥後、分級して本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子を得た。走査型電子顕微鏡写真により、樹脂粒子表面にシリコン樹脂微粒子が付着していることを確認した。

【0090】実施例 2

実施例1と同条件で重合反応を実施して樹脂粒子を得た後、脱水ケーキを攪拌翼付き回転式真空乾燥機に入れ、疎水化処理されたコロイダルシリカ（日本アエロジル社製R-812）1重量部を添加し、周速3m/sで攪拌しながら乾燥した。乾燥後、電子顕微鏡写真により、粒子表面にコロイダルシリカが付着していることを確認した。更にシリコン樹脂微粒子（東芝シリコン社製 トスパール105）を20重量部添加し、周速5m/sで

する。

【0083】成形用組成物は、特に限定されない。例えば、成形用組成物は、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等からなり、配合剤は耐衝撃性付与を目的として添加される。

【0084】なお、成形用組成物中に、配合剤は1～60重量%含まれていることが好ましい。

【0085】また、塗料は、特に限定されない。例えば、塗料は、アクリル系、ポリエステル系等の樹脂、水、アルコール、酢酸エステル、芳香族炭化水素等の溶剤等からなる。

【0086】なお、塗料中に、配合剤は1～60重量%含まれていることが好ましい。

【0087】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

・アクリル酸エステル系樹脂粒子の製造

【0088】

やかに混合して本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子を得た。走査型電子顕微鏡写真により、コロイダルシリカが付着した樹脂粒子表面に更にシリコン樹脂微粒子が付着していることを確認した。

【0091】実施例 3

シリコン樹脂微粒子をPMMA樹脂微粒子（積水化成工業社製、粒子径0.5 μ m）に変えた以外は、実施例1と同様にして本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子を得た。走査型電子顕微鏡により、架橋アクリル酸エステル粒子表面にPMMA樹脂微粒子が付着していることを確認した。

【0092】実施例 4

シリコン樹脂微粒子をフッ素樹脂微粒子（積水化成工業社製、粒子径1.0 μ m）に変えた以外は、実施例1と同様にしてを得た。走査型電子顕微鏡により、架橋アクリル酸エステル粒子表面にフッ素樹脂微粒子が付着していることを確認した。

【0093】比較例 1

シリコン樹脂微粒子を平均粒子径が20 μ mのPMMA樹脂微粒子（積水化成工業社製）に変えた以外は、実施例1と同様にしてアクリル酸エステル系樹脂粒子を得た。

【0094】比較例2

シリコン樹脂微粒子を60重量部に変えた以外は、実施例1と同様にアクリル酸エステル系樹脂粒子を製造したが、均一なものが得られなかった。

【0095】比較例3

実施例5

本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子（実施例1）	15重量部
タルク	21重量部
白雲母	51重量部
赤色酸化鉄	0.6重量部
黄色酸化鉄	1重量部
黒色酸化鉄	0.1重量部
2-エチルヘキサン酸セチル	10重量部
ソルビタンセスキオレエート	1重量部
防腐剤	0.2重量部
香料	0.1重量部

【0097】本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子、タルク、白雲母、赤色酸化鉄、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄をヘンシェルミキサーで混合し、これに、2-エチルヘキサン酸セチル、ソルビタンセスキオレエート、防腐剤

実施例6

本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子（実施例1）	10.0重量部
ステアリン酸	2.5重量部
セチルアルコール	1.5重量部
ワセリン	5.0重量部
流動パラフィン	10.0重量部
ポリエチレン（10モル）モノオレイン酸エステル	2.0重量部
ポリエチレングリコール1500	3.0重量部
トリエタノールアミン	1.0重量部
精製水	64.5重量部
香料	0.5重量部
防腐剤	適量

【0100】まず、ステアリン酸、セチルアルコール、ワセリン、流動パラフィン、ポリエチレンモノオレイン酸エステルを加熱溶解して、本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子を添加・混合し、70℃に保温する（油相）。また、精製水にポリエチレングリコール、トリエタノールアミンを加え、加熱溶解し、70℃に保温する（水相）。水相に油相を加え、予備乳化を行い、その後ホモミキサーで均一に乳化し、乳化後かきまぜながら30℃まで冷却させることで化粧乳液を得た。

【0101】比較例4

実施例6で使用したアクリル酸エステル系樹脂粒子の代わりに比較例1のアクリル酸エステル系樹脂粒子を用いること以外は、実施例6と全く同じにして化粧乳液を得た。

【0102】比較例5

実施例6で使用したアクリル酸エステル系樹脂粒子の代わりに比較例3のアクリル酸エステル系樹脂粒子を用い

*シリコン樹脂微粒子を1重量部に変えた以外は、実施例1と同様にしてアクリル酸エステル系樹脂粒子を得た。

・外用剤の作成

（1）パウダーファンデーションの製造

【0096】

※【0098】これに、香料を加えて混合した後、粉砕して篩いに通した。これを、金皿に圧縮成型してパウダーファンデーションを得た。

・化粧乳液の作成

【0099】

ること以外は、実施例6と全く同じにして化粧乳液を得た。

【0103】上記実施例1～4並びに比較例1及び3のアクリル酸エステル系樹脂粒子、実施例5及び6並びに比較例4及び5の外用剤に関し、パネラー10名による官能試験を行った。この試験における評価項目としては、ざらつき感、ソフト感、皮膚への付着性、皴隠し効果を選び、各々の項目について、以下のような基準で5段階評価を行った。但し、ざらつき感については（）内の基準で評価した。

【0104】

1……悪い	（非常にざらつく）
2……やや悪い	（ざらつく）
3……普通	（ややざらつく）
4……やや良い	（ざらつきほとんどなし）
5……良い	（ざらつき全くなし）

この官能試験の結果を表1に示す。なお、表中の数値は

10名の試験結果の平均値である。

*【表1】

【0105】

*

	ざらつき感	ソフト感	皮膚への付着性	皴隠し効果
実施例1	5.0	4.8	5.0	4.5
実施例2	4.3	4.5	4.8	4.5
実施例3	5.0	4.2	4.3	3.2
実施例4	5.0	5.0	4.4	4.4
実施例5	5.0	4.3	4.0	3.4
実施例6	5.0	4.3	4.2	4.1
比較例1	1.5	2.2	1.5	1.2
比較例3	1.8	3.3	2.0	1.5
比較例4	2.1	1.8	1.5	2.0
比較例5	2.5	3.0	1.8	1.8

【0106】このように、本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子は、それ自体、伸び、滑らかさ、ソフト感は勿論、皮膚への付着性、皴隠し効果も優れており、またこのアクリル酸エステル系樹脂粒子を添加した外用剤もそれらの優れた性質を有していることが判った。

【0107】

【発明の効果】以上本発明の特定の圧縮強度を有する架橋有機系樹脂粒子表面に、特定の有機樹脂粉末が付着あ

るいは付着してなるアクリル酸エステル系樹脂粒子を添加した外用剤、塗料や成形用組成物は、従来にない、優れた感触（伸び、滑らかさ、ソフト感）を有している。特に、外用剤に添加したときに、前記感触に加えて、外用剤に優れた皮膚への付着性及び皴隠し効果を付与し、従来にない優れた性能を有する新規な外用剤が得られる。そのため、本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子は、幅広い含有対象物に対しての応用が期待できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AB232 AB432 AC012 AC022
AC242 AC352 AC402 AC442
AC542 AD021 AD042 AD091
AD092 AD151 BB25 CC02
CC12 DD17 EE06 EE07 FF01
FF05



1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000302624 A

(43) Date of publication of application: 31.10.2000

(51) Int. Cl. A61K 7/00
A61K 7/02

(21) Application number: 11114935
(22) Date of filing: 22.04.1999

(71) Applicant: SEKISUI PLASTICS CO LTD
(72) Inventor: SAKUMA ITARU
HAMA YUKIO
MOTOMURA TAKASHI

(54) ACRYLIC ACID ESTER-BASED RESIN
PARTICLE AND EXTERNAL PREPARATION
CONTAINING THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain acrylic acid ester-based resin particles giving excellent touch (smoothness, a soft feel and spread) and effect (good adherence to the skin), and to obtain an external preparation containing the resin particles.

SOLUTION: The acrylic acid ester-based resin particles comprise crosslinked (meth)acrylic acid ester-based resin particles having an average particle diameter of 0.5-100 μm and a compressive strength of 0.05-0.6 kgf/mm^2 in an amount of 100 pts.wt. and organic resin fine particles having an average particle diameter of 1/1000 to 1/5 time the average particle diameter of the resin particles in an amount of 3-40 pts.wt., and adhering the organic resin fine particles to the surfaces of the resin particles.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-302624

(P2000-302624A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

4 C 0 8 3

7/02

7/02

M

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-114935

(22) 出願日

平成11年4月22日 (1999. 4. 22)

(71) 出願人 000002440

積水化成成品工業株式会社

大阪市北区西天満二丁目4番4号

(72) 発明者 佐久間 到

滋賀県蒲生郡蒲生町宮川248-76

(72) 発明者 浜 幸男

滋賀県甲賀郡水口町泉1259

(72) 発明者 本村 隆司

滋賀県甲賀郡水口町泉1259

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル酸エステル系樹脂粒子及びそれを含む外用剤

(57) 【要約】

【課題】 優れた感触（滑らかさ、ソフト感、伸び）及び効果（良好な皮膚への付着性）を付与するアクリル酸エステル系樹脂粒子及びそれを含有する外用剤を提供することを課題とする。

【解決手段】 平均粒子径が0.5～100μm、圧縮強度が0.05～0.6kgf/mm²である架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子100重量部と、該樹脂粒子の1/1000～1/5の平均粒子径を有する有機樹脂微粒子3～40重量部とを含み、有機樹脂微粒子が該樹脂粒子の表面に付着してなることを特徴とするアクリル酸エステル系樹脂粒子及びそれを含有する外用剤により上記課題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が0.5～100 μ m、圧縮強度が0.05～0.6kgf/mm²である架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子100重量部と、該樹脂粒子の1/1000～1/5の平均粒子径を有する有機樹脂微粒子3～40重量部とを含み、有機樹脂微粒子が該樹脂粒子の表面に付着してなることを特徴とするアクリル酸エステル系樹脂粒子。

【請求項2】 架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子は、その表面に無機微粒子を付着させてなり、該無機微粒子が、該樹脂粒子の1/10000～1/100の平均粒子径を有し、樹脂粒子100重量部に対し0.05～5重量部の割合で付着されている請求項1に記載の樹脂粒子。

【請求項3】 無機微粒子が、疎水化処理された無機微粒子である請求項2に記載の樹脂粒子。

【請求項4】 有機樹脂微粒子が、シリコン系樹脂又はフッ素系樹脂の微粒子である請求項1～3のいずれか1つに記載の樹脂粒子。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1つに記載のアクリル酸エステル系樹脂粒子を1～60重量%含有してなることを特徴とする外用剤

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリル酸エステル系樹脂粒子及びそれを含む外用剤に関する。更に詳しくは、本発明は、特に外用剤に使用された場合、極めて優れた感触（滑らかさ、ソフト感、伸び）及び効果（良好な皮膚への付着性、皴隠し効果）を付与するアクリル酸エステル系樹脂粒子及びそれを含有する外用剤に関する。本発明の樹脂粒子は、化粧品や外用医薬品等の外用剤、塗料や成形用組成物の添加剤に好適に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】化粧用粉体を含有する化粧品としては、ファンデーション、白粉、ほほ紅、アイシャドー等のメイクアップ化粧品、ポディーパウダー、ベビーパウダー等のポディー化粧品、プレシェーブローション、ボディローション、アフターシェーブローション等のローション等が市販されている。

【0003】これらの化粧用粉体を含有する化粧品においては、肌上での伸びの向上、感触向上、皴隠し効果等の機能を付与することを目的として、ナイロン粒子、ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、シリコン粒子、ウレタン粒子、ポリエチレン粒子等の樹脂粒子、シリカ粒子のような無機粒子が配合されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、シリカ粒子は、伸びに優れているという点では満足のいくもの

ではあるが、反面、ソフトな感触、滑らかな感触を付与することはできず、不十分なものであった。

【0005】また、ナイロン粒子、シリコン粒子は滑らかな感触を付与することができるものの、ソフトな感触を付与するという点では不十分であった。

【0006】一方、ウレタン粒子、ポリエチレン粒子等の柔らかい粒子は、ナイロン粒子、ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、シリカ粒子に比べ、化粧料にソフトな感触を付与することは可能であるが、滑らかさを付与するという点では不十分であった。

【0007】従って、これまで、伸び、滑らかさ、かつソフト感を化粧料に付与するという点で満足できる樹脂粒子はなかった。更に、クリーム、軟膏、乳剤、ローションの形態の外用医薬品の分野においても、伸び、滑らかさ、かつソフト感を外用医薬品に付与することが望まれている。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで本発明の発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の平均粒子径及び圧縮強度を有する架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子の表面に、特定の平均粒子径を有する有機樹脂微粒子を付着させた樹脂粒子を外用剤に含有させると、優れた感触（伸び、滑らかさ、ソフト感）のみならず、意外にも優れた皮膚への付着性及び皴隠し効果を有することを見だし本発明を完成させるに至った。更に、この樹脂粒子は、塗料や成形用組成物の添加剤としても有用であることを見だししている。

【0009】かくして本発明によれば、平均粒子径が0.5～100 μ m、圧縮強度が0.05～0.6kgf/mm²である架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子（以下、単に樹脂粒子と称する）100重量部と、該樹脂粒子の1/1000～1/5の平均粒子径を有する有機樹脂微粒子3～40重量部を含み、有機樹脂微粒子が該樹脂粒子の表面に付着してなることを特徴とするアクリル酸エステル系樹脂粒子（以下、配合剤とも称する）が提供される。

【0010】更に本発明によれば、上記配合剤を1～60重量%を含有してなることを特徴とする外用剤が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子に使用する樹脂粒子は、0.05～0.6kgf/mm²の圧縮強度を有している。

【0012】圧縮強度が0.05kgf/mm²未満であると、樹脂粒子の感触が感じられないため、外用剤、塗料や成形用組成物（以下、含有対象物と称する）に含有させた場合、その感触（伸び、滑らかさ、ソフト感）を向上させることができないため好ましくない。一方、0.60kgf/mm²を越えると逆に樹脂粒子の感触は感じられるものの、その感触が従来の樹脂粒子に近い

3

ものとなり、十分なソフト感、滑らかさ、伸びを含有対象物に付与することができないため好ましくない。

【0013】ここでいう圧縮強度は、島津製作所（株）製の微小圧縮試験器HCTM200を使用して測定した値である。すなわち、樹脂粒子1個を一定の負荷速度で1gfの荷重まで圧縮試験を行った場合に、粒子径の10%変形時の荷重と粒子径とから下記式によって算出される値である。

【0014】圧縮強度（kgf/mm²）＝2.8×荷重（kgf）／{π×粒子径（mm）×粒子径（mm）}

本発明における樹脂粒子は、架橋剤の存在下、（メタ）アクリル酸エステル系単量体を水性懸濁重合、乳化重合、シード重合又は分散重合により重合させて得ることができる。この内、容易に樹脂粒子が得られるという観点から、水性懸濁重合で製造するのが好ましい。なお、用語（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタクリルの両方を含む概念である。

【0015】（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、油溶性のものをすることが好ましい。更に、（メタ）アクリル酸とエステル結合を形成する置換基の炭素数が1～12の（メタ）アクリル酸エステル系単量体を使用することが好ましい。具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル等のメタアクリル酸エステル等が挙げられる。特に、炭素数が1～8のアクリル酸エステルを使用することが好ましい。更に、このアクリル酸エステルを全単量体中50～95重量%の割合で含有させることが好ましい。

【0016】また、（メタ）アクリル酸エステル系単量体と共重合可能な単量体、例えばスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、酢酸ビニル等のビニル基を有する他の単量体を、得られる樹脂粒子の性能が低下しない範囲内で一種以上加えてもよい。

【0017】更に、本発明で使用する樹脂粒子は、目的の圧縮強度を付与するため、かつ含有対象物（特に、化粧品）に配合した場合に好ましい感触（伸び、滑らかさ、ソフト感）を付与するために架橋されている。

【0018】架橋した樹脂粒子を得るには、ビニル基を複数個有する架橋性単量体の存在下で重合反応が実施される。

【0019】このような架橋性単量体としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、デカエチレングリコールジ

4

（メタ）アクリレート、ペンタデカエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタコンタヘクタエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、メタクリル酸アリル、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、フタル酸ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びこれらの誘導体である芳香族ジビニル系単量体が挙げられる。これらを単独又は複数種組み合わせ用いてもよい。

【0020】これら架橋剤の中でも、エチレングリコールジメタアクリレート、ジエチレングリコールジメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタアクリレート等のメタアクリル酸エステル系架橋剤及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエステルアクリレートは皮膚刺激性が低い、化粧品及び外用医薬品用途に特に適している。また架橋剤は、全単量体中5～50重量%となるよう使用するが好ましい。

【0021】これらの単量体及び架橋剤は、単独で、又は複数組合わせて用いられ、最終的に圧縮強度が0.05～0.6kgf/mm²、好ましくは0.1～0.4kgf/mm²となるようにそれらの組成及び配合量が決められる。

【0022】更に、樹脂粒子中に、着色顔料を含ませてもよい。樹脂粒子内に着色顔料を含ませることにより、単に樹脂粒子と着色顔料を混合した場合に生じていた、着色顔料の凝集や、乾粉から湿粉に変化して色味が著しく変化することによる使用時の色むらを防ぐことができる。

【0023】着色顔料は、樹脂粒子の重合に用いる溶媒相、油相に難溶性のものをすることが好ましい。

【0024】着色顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、水酸化鉄、酸化クロム、水酸化クロム、群青、紺青、マンガバイオレット、群青紫、チタンブラック、カーボンブラック、アルミニウム粉、雲母チタン、オキシ塩化ビスマス、酸化鉄処理雲母チタン、紺青処理雲母チタン、

カルミン処理雲母チタン、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、ゼオライト、アルミナ、タルク、マイカ、ベントナイト、カオリン、セリサイト等の無機顔料、タートラジン、サンセットエロFCF、ブリリアントブルーFCF等のアルミニウムレーキ、ジルコニウムレーキ、バリウムレーキ、ヘリンドンピンクCN、リソールルピンBCA、レーキレッドCBA、フタロシアニンブルー、パーマネントオレンジ等の有機顔料が挙げられる。これら着色顔料は、単独又は複数種組合わせてもよい。

【0025】樹脂粒子中の着色顔料の含有量は、全重量の内1~70重量%が好ましい。含有量が1重量%以下では、着色顔料を配合する効果が極めて薄くなるので好ましくない。一方、含有量が70重量%以上では、重合前の分散液を製造する段階で、樹脂単量体に対する着色顔料が多すぎ、分散液の粘度が非常に高くなり、樹脂粒子の製造が難しくなるので好ましくない。

【0026】着色顔料の分散方法は特に限定されないが、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル、リン酸エステル、及びフォスホン酸、並びにこれらの塩や、シラン、チタネート、アルミネート等のカップリング剤を用いて顔料の表面を疎水化処理した後、重合系に添加する方法が挙げられる。疎水化処理剤の顔料に対する添加量は0.1~30重量%が好ましい。

【0027】着色顔料の分散装置としては、分散系に十分な分散エネルギーを与えられるものであれば特に限定されない。例えば、ボールミル、サンドミル、超音波分散機、ホモジナイザー等が挙げられる。

【0028】上記樹脂粒子を形成する際には、必要に応じて、重合開始剤、分散剤、界面活性剤等が使用される。

【0029】重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド等の油性過氧化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等の油性アゾ化合物が挙げられる。

【0030】分散剤としては、リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム等の難水溶性無機塩、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子が挙げられる。

【0031】更に、界面活性剤としては、オレイン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性

剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル等のノニオン界面活性剤、ラウリルジメチルアミンオキシサイドのような両性界面活性剤等が挙げられる。

【0032】これらの分散剤、界面活性剤は、単独又は複数種組み合わせて使用してもよい。

【0033】重合開始剤の単量体に対する添加量は、0.1~1重量%で、分散剤の単量体に対する添加率は0.5~10重量%で、界面活性剤を用いる時は水に対し0.01~0.2重量%添加することが好ましい。

【0034】次に、重合反応は、上記樹脂単量体相と溶媒相(例えば、水相)とを混合したのち、攪拌しながら昇温して開始させる。重合開始温度は40~90℃とするのが好ましい。そして、この温度で保持しながら、一般的に1~10時間程度重合させることが好ましい。

【0035】この時、単量体と溶媒との混合条件及び攪拌条件をコントロールすることで、樹脂粒子の平均粒子径を適宜決定することができる。混合条件及び攪拌条件のコントロールは、例えば、ホモジナイザー、回転羽根と機壁あるいは回転羽根同士のギャップにかかる高シェアーを利用した乳化分散機を使用したり、超音波分散機等を用いて分散したり、セラミックマイクロ多孔膜にモノマー水溶液を加圧して通し分散媒に圧入等して行うことができる。

【0036】樹脂粒子は、0.5~100 μ mの平均粒子径を有するものが使用される。0.5 μ m未満あるいは100 μ mを超えると、含有対象物の感触が悪化するので好ましくない。また、ここでいう平均粒子径は、コールターカウンター法で測定される粒子径を意味する。

【0037】重合終了後、必要に応じて分散剤を酸等で分解し、濾過、洗浄、乾燥、粉碎、分級を行うことにより、本発明の目的物である架橋(メタ)アクリル酸エステル系樹脂粒子を得ることができる。なお、架橋(メタ)アクリル酸エステル系樹脂粒子自体の製造は、特開平3-37201号公報に記載された方法を利用してもよい。

【0038】本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子は、このようにして得られる樹脂粒子表面に特定の平均粒子径を有する有機樹脂微粒子を付着させて得られるものである。

【0039】上記有機樹脂微粒子は、樹脂粒子製造時の樹脂粒子同士の合着防止並びに含有対象物に配合した時に樹脂粒子特有の良好な感触、特に化粧品では、皮膚への付着性及び微隠し効果を発揮するため用いられる。

【0040】有機樹脂微粒子としては、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリスチレン系樹脂、シリコン系樹

脂、フッ素系樹脂その他疎水性樹脂等の微粒子が挙げられる。

【0041】上記有機樹脂微粒子の中でも特にシリコン系樹脂、フッ素系樹脂の球状微粒子が撥水性、撥油性が優れていること、特に感触が優れていることからより好ましい。更に、これら微粒子は、この効果以上に、予想外ではあるが、皮膚への付着性が高く、光線の散乱性が高いため、優れた擬隠し効果を有している。

【0042】本発明で使用される樹脂粒子は圧縮強度が低いこと、特定の平均粒子径の有機樹脂微粒子を特定量添加混合することにより、樹脂粒子表面に付着させることが可能であり、樹脂粒子が持つ独特の感触を生かしたまま、極めて良好な性能を発揮することが可能となる。圧縮強度が高い粒子に、有機樹脂微粒子を添加混合した場合にみられる感触の悪化等はみられない。

【0043】有機樹脂微粒子の平均粒子径は、樹脂粒子の $1/1000 \sim 1/5$ であることが好ましく、更に、 $1/500 \sim 1/10$ であることが好ましい。平均粒子径が $1/1000$ 未満あるいは $1/100$ を超えると、樹脂粒子の合着防止効果が低下するとともに、含有対象物に配合したときに良好な感触（伸び、滑らかさ、ソフト感）、皮膚への付着性を得ることができないため好ましくない。より具体的には、有機樹脂微粒子の平均粒子径は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0044】また、ここでいう平均粒子径はコールター法あるいはレーザー回折法によって測定された平均粒子径を意味する。

【0045】これら有機樹脂微粒子は、樹脂粒子の懸濁重合時、洗浄濾過した後、乾燥前あるいは乾燥中に添加することによって容易に付着することができる。また、乾燥後に添加すれば有機樹脂微粒子をより強固に付着することができるため好ましい。更に、各工程において、通常の粉体混合機、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等にて短時間混合することによって、より強固に付着することも可能である。この場合、自動乳鉢、ボールミルのような強い混合圧縮操作を伴う混合機あるいはハイブリダイザーのような攪拌翼の周速が 50 m/s を越える強力な混合機は、樹脂粒子が変形・合着して、目的とするアクリル酸エステル系樹脂粒子が得られ難いので好ましくない。

【0046】有機樹脂微粒子の添加量は、樹脂粒子の表面積の比率により変動するが、樹脂粒子 100 重量部に対し、 $3 \sim 40$ 重量部添加される。添加量がこの範囲外では、樹脂粒子の合着が発生したり、含有対象物に配合したときの感触が悪化することとなる。より好ましい添加量は、 $10 \sim 30$ 重量部である。

【0047】更に、上記有機樹脂微粒子を付着させる前に、樹脂粒子の乾燥工程等において予め無機微粒子を付着させておくと、樹脂粒子の合着が防止され、極めて効率よく有機樹脂微粒子を付着させることが可能となり、

より性能を向上させることができる。

【0048】無機微粒子は、疎水性及び親水性のものをいずれも使用することができる。例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、酸化鉄、酸化亜鉛等が挙げられる。これら無機微粒子の中でも、特に親水性の無機微粒子表面を疎水化処理した微粒子が好ましい。

【0049】疎水化処理の方法としては、親水性の無機微粒子を親水基と疎水基を有する表面処理剤で処理する方法が挙げられる。具体的には、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等のカップリング剤、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等のシリコンオイルやシリコン樹脂、疎水基と親水基を有する界面活性剤やアクリル系樹脂、アミノ酸、レシチン等により湿式又は乾式条件下で表面処理する方法が挙げられる。

【0050】特に、疎水性コロイダルシリカが、効率よく樹脂粒子に付着して良好な性能を発揮するため特に好ましい。

【0051】無機微粒子の平均粒子径は、樹脂粒子の $1/10000 \sim 1/100$ であることが好ましく、更に、 $1/2000 \sim 1/200$ であることが好ましい。平均粒子径が $1/10000$ 未満あるいは $1/100$ を超えると樹脂粒子の合着防止効果が低下するとともに、特に化粧料に配合したときに良好な感触を得ることができないため好ましくない。より具体的には、無機微粒子の平均粒子径は、 $5 \sim 50 \text{ nm}$ であることが好ましい。なお、ここでいう平均粒子径は電子顕微鏡観察法によって計算された値を意味する。

【0052】これら無機微粒子は、樹脂粒子の重合工程、濾過工程、乾燥工程、粉碎工程、分級工程のいずれか、あるいは複数の工程にわたって添加することができる。特に、乾燥工程、粉碎工程で添加することが好ましい。

【0053】無機微粒子は、樹脂粒子 100 重量部に対し、 $0.05 \sim 5$ 重量部添加することが好ましく、 $0.5 \sim 4$ 重量部添加することが更に好ましい。添加量が上記範囲外では、樹脂粒子の合着が発生したり、含有対象物に配合したときの感触が悪化するので好ましくない。

【0054】このようにして、得られた本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子をさらに油剤、シリコン化合物、フッ素化合物等の表面処理剤で処理することも可能である。樹脂粒子を表面処理することにより撥水性や撥油性を高めることが可能となる。そのため、特に化粧料に配合した場合、肌に付着させた後も水や汗、皮脂等に濡れにくく、長時間使用していても化粧くずれを起こしにくい化粧料を提供することが可能となる。

【0055】油剤は、特に限定されないが、例えば流動パラフィン、スクワラン、ワセリン、パラフィンワックス等の炭化水素油、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミ

チン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、ウンデシレン酸、オキシステアリン酸、リノール酸、ラノリン脂肪酸、合成脂肪酸等の高級脂肪酸、トリオクタン酸グリセリル、ジカプリン酸プロピレングリコール、2-エチルヘキサン酸セチル、ステアリン酸イソセチル等のエステル油、ミツロウ、鯨ロウ、ラノリン、カルナウバロウ、キャンデリラロウ等のロウ類、アマニ油、綿実油、ヒマシ油、卵黄油、ヤシ油等の油脂類、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛等の金属石鹸、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコール等が挙げられる油剤処理する方法は特に限定されないが、例えば、アクリル酸エステル系樹脂粒子に油剤を添加しミキサー等で攪拌することにより油剤をコーティングする乾式法や油剤をエタノール、プロパノール、酢酸エチル、ヘキサン等の適当な溶媒に加熱溶解し、それにアクリル酸エステル系樹脂粒子を加え混合攪拌後、溶媒を減圧除去又は加熱除去することにより油剤をコーティングする湿式法等を利用することができる。

【0056】シリコン化合物としては、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アクリル-シリコン系グラフト重合体、有機シリコン樹脂部分架橋型オルガノポリシロキサン重合体等が挙げられる。

【0057】シリコン化合物処理する方法は特に限定されないが、例えば、先に述べた乾式法や湿式法を利用できる。また、必要に応じ焼き付け処理を行ったり、反応性を有するシリコン化合物の場合は反応触媒等を適宜添加してもよい。

【0058】フッ素化合物としては、パーフルオロアルキル基含有エステル、パーフルオロアルキルシラン、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロ基を有する重合体等が挙げられる。

【0059】フッ素化合物処理する方法は特に限定されないが、例えば、先に述べた乾式法や湿式法を利用できる。また、必要に応じ焼き付け処理を行ったり、反応性を有するフッ素化合物の場合は反応触媒等を適宜添加してもよい。

【0060】これら表面処理剤は単独又は複数種適宜選択して使用することが可能である。また、これらの表面処理剤の添加量は、アクリル酸エステル系樹脂粒子の粒子径等によっても異なるが、アクリル酸エステル系樹脂粒子に対して0.01~50重量%、特に0.1~10重量%が好ましい。表面処理剤の配合量が0.01重量%より少なければ、撥水性や撥油性が十分に得られず、50重量%を超える場合、添加量の増加に見合った顕著な効果の増進が認められなかったり、凝集が生じたりするので好ましくない。

【0061】このようにして得られた本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子を配合剤として、1~60重量%の範囲で含有させることにより本発明の外用剤が得られ

る。ここで外用剤には、化粧料、外用医薬品が含まれる。また、配合剤として外用剤へ含有させる方法は特に限定されず、公知の方法をいずれも用いることができる。

【0062】化粧料としては、石鹸、ボディシャンプー、洗顔クリーム、スクラブ洗顔料等の洗浄用化粧品、化粧水、クリーム、乳液、パック類、おしろい類、ファンデーション、口紅、リップクリーム、頬紅、眉目化粧品、マニキュア化粧品、洗髪用化粧品、染毛料、整髪料、芳香性化粧品、歯磨き、浴用剤、制汗剤、日焼け止め製品、サンタン製品、ボディーパウダー、ベビーパウダー等のボディー用化粧料、ひげ剃り用クリーム、プレシェーブローション、アフターシェーブローション、ボディーローション等のローション等が挙げられる。しかしながら、本発明の効果が認められるものであれば、上記化粧料に限定されない。

【0063】外用医薬品としては、皮膚に適用するものであれば特に限定されない。具体的には医薬用クリーム、軟膏、医薬用乳剤、医薬用ローション等が挙げられる。

【0064】配合量が1重量%未満であると樹脂粒子が少なすぎて添加した効果が明確に認められないため好ましくない。また、60重量%を超えると、それ以上に添加量を増加したとしても、添加量の増加に見合った顕著な効果の増進が認められないため好ましくない。より好ましい配合量は、3~40重量%である。

【0065】また、本発明の効果を損なわない範囲で、外用剤に一般に用いられている成分を目的に応じて配合することができる。そのような成分として、例えば、水、低級アルコール、油脂及びロウ類、炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール、ステロール、脂肪酸エステル、金属石鹸、保湿剤、界面活性剤、高分子化合物、色材原料、香料、防腐・殺菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、特殊配合成分が挙げられる。

【0066】油脂及びロウ類としてはアボガド油、アーモンド油、オリーブ油、カカオ脂、牛脂、ゴマ脂、小麦胚芽油、サフラワー油、シアバター、タートル油、椿油、パーシク油、ひまし油、ブドウ油、マカダミアナッツ油、ミンク油、卵黄油、モクロウ、ヤシ油、ローズヒップ油、硬化油、シリコン油、オレンジラフィー油、カルナバロウ、キャンデリラロウ、鯨ロウ、ホホバ油、モンタンロウ、ミツロウ、ラノリン等が挙げられる。

【0067】炭化水素としては、流動パラフィン、ワセリン、パラフィン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、スクワラン等が挙げられる。

【0068】高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、ウンデシレン酸、オキシステアリン酸、リノール酸、ラノリン脂肪酸、合成脂肪酸が挙げられる。

【0069】高級アルコールとしては、ラウリルアルコ

ール、セチルアルコール、セトステアリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、ラノリンアルコール、水素添加ラノリンアルコール、ヘキシルデカノール、オクチルデカノール、イソステアリルアルコール、ホホバアルコール、デシルテトラデカノール等が挙げられる。

【0070】ステロールとしてはコレステロール、ジヒドロコレステロール、フィトコレステロール等が挙げられる。

【0071】脂肪酸エステルとしては、リノール酸エチル、ミリスチン酸イソプロピル、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、オレイン酸オクチルドデシル、ジメチルオクタノ酸ヘキシルデシル、イソオクタノ酸セチル、パルミチン酸デシル、トリミリスチン酸グリセリン、トリ（カプリル・カプリン酸）グリセリン、ジオレイン酸プロピレングリコール、トリイソステアリン酸グリセリン、トリイソオクタノ酸グリセリン、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、リンゴ酸ジイソステアリン酸イソステアリン酸コレステリル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル等の環状アルコール脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0072】金属石鹸としては、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ウンデシレン酸亜鉛等が挙げられる。

【0073】保湿剤としては、グリセリン、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、d-1-ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、ソルビトール、ヒアルロン酸ナトリウム、ポリグリセリン、キシリット、マルチトール等が挙げられる。

【0074】界面活性剤としては、高級脂肪酸石鹸、高級アルコール硫酸エステル、N-アシルグルタミン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、アミン塩、第4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤、ベタイン型、アミノ酸型、イミダゾリン型、レシチン等の両性界面活性剤、脂肪酸モノグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、蔗糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、酸化エチレン縮合物、等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

【0075】高分子化合物としては、アラビアゴム、トラガントガム、グアーガム、ローカストビーンガム、カラヤガム、アイリスモス、クインシード、ゼラチン、セラック、ロジン、カゼイン等の天然高分子化合物、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、

アルギン酸ナトリウム、エステルガム、ニトロセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、結晶セルロース等の半合成高分子化合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミド樹脂、シリコン油、ナイロン粒子、ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、シリコン粒子、ウレタン粒子、ポリエチレン粒子等の樹脂粒子等の合成高分子化合物が挙げられる。

【0076】色材原料としては、酸化鉄、群青、紺青、酸化クロム、水酸化クロム、カーボンブラック、マンガニバイオレット、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、カオリン、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、雲母、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム（焼セッコウ）、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー等の無機顔料、アゾ系、ニトロ系、ニトロソ系、キサンテン系、キノリン系、アントラキノリン系、インジゴ系、トリフェニルメタン系、フタロシアニン系、ピレン系等のタール色素が挙げられる。

【0077】ここで、上記高分子化合物や色材原料等の粉体原料については、予め表面処理が施されていてもよい。表面処理方法としては従来公知の表面処理技術が利用できる。例えば、炭化水素油、エステル油、ラノリン等による油剤処理、ジメチルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等によるシリコン処理、パーフルオロアルキル基含有エステル、パーフルオロアルキルシラン、パーフルオロポリエーテル及びパーフルオロアルキル基を有する重合体等によるフッ素化合物処理、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等によるシランカップリング剤処理、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルバイロホスフェート）チタネート等によるチタンカップリング剤処理、金属石鹸処理、アシルグルタミン酸等によるアミノ酸処理、水添卵黄レシチン等によるレシチン処理、コーラーゲン処理、ポリエチレン処理、保湿性処理、無機化合物処理、メカノケミカル処理等の処理方法が挙げられる。

【0078】香料としては、ラベンダー油、ペパーミント油、ライム油等の天然香料、エチルフェニルアセテート、ゲラニオール、p-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート等の合成香料が挙げられる。

【0079】防腐・殺菌剤としては、メチルパラベン、エチルパラベン、プロピルパラベン、ベンザルコニウム、ベンゼトニウム等が挙げられる。

【0080】酸化防止剤としては、ジブチルヒドロキシルトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、没食子酸プロピル、トコフェロール等が挙げられる。

【0081】紫外線吸収剤としては、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化セリウム、微粒子酸化鉄、微粒子酸化ジルコニウム等の無機系吸収剤、安息香酸系、パラアミノ安息香酸系、アントラニリック酸系、サルチル酸系、桂皮酸系、ベンゾフェノン系、ジベンゾイルメタン系等の有機系吸収剤が挙げられる。

【0082】特殊配合成分としては、エストラジオール、エストロン、エチニルエストラジオール、コルチゾン、ヒドロコルチゾン、プレドニゾン等のホルモン類、ビタミンA、ビタミンB、ビタミンC、ビタミンE等のビタミン類、クエン酸、酒石酸、乳酸、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム・カリウム、アラントインクロルヒドロキシアルミニウム、パラフェノールスルホン酸亜鉛、硫酸亜鉛等の皮膚収斂材剤、カンタリスチンキ、トウガラシチンキ、ショウキョウチンキ、センブリエキス、ニンニクエキス、ヒノキチオール、塩化カルプロニウム、ペンタデカン酸グリセリド、ビタミンE、エストロゲン、感光素等の発毛促進剤、リン酸-L-アスコルビン酸マグネシウム、コウジ酸等の美白剤等が挙げられ*

実施例1

油相	アクリル酸エチル	90重量部
	1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート	10重量部
	過酸化ベンゾイル	0.5重量部
水相	脱イオン水	400重量部
	ポリビニルアルコール（鹸化度85%）	8重量部
	ラウリル硫酸ナトリウム	0.04重量部
	球状シリコン樹脂微粒子	20重量部

（東芝シリコン社製トスパール 105、平均粒子径0.5 μ m）

【0089】特殊機化製卓上型TKホモミキサー（回転数6000rpm）により上記の油相を水相に分散させた後、攪拌機、温度計を備えた重合器にこの分散液を入れ、70℃で10時間攪拌を続けて懸濁重合を完了した。冷却後、この懸濁液を濾過、洗浄し、荷重1gfをかけた場合の圧縮強度が0.15kgf/mm²、平均粒子径8.3 μ mの球状樹脂粒子を得た。濾過、洗浄後の脱水ケーキを攪拌翼付き回転式真空乾燥機に入れ、球状シリコン樹脂微粒子を添加した後、周速3m/sで攪拌しながら乾燥後、分級して本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子を得た。走査型電子顕微鏡写真により、樹脂粒子表面にシリコン樹脂微粒子が付着していることを確認した。

【0090】実施例2

実施例1と同条件で重合反応を実施して樹脂粒子を得た後、脱水ケーキを攪拌翼付き回転式真空乾燥機に入れ、疎水化処理されたコロイダルシリカ（日本アエロジル社製R-812）1重量部を添加し、周速3m/sで攪拌しながら乾燥した。乾燥後、電子顕微鏡写真により、粒子表面にコロイダルシリカが付着していることを確認した。更にシリコン樹脂微粒子（東芝シリコン社製 トスパール105）を20重量部添加し、周速5m/sで攪

する。

【0083】成形用組成物は、特に限定されない。例えば、成形用組成物は、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等からなり、配合剤は耐衝撃性付与を目的として添加される。

【0084】なお、成形用組成物中に、配合剤は1~60重量%含まれていることが好ましい。

【0085】また、塗料は、特に限定されない。例えば、塗料は、アクリル系、ポリエステル系等の樹脂、水、アルコール、酢酸エステル、芳香族炭化水素等の溶剤等からなる。

【0086】なお、塗料中に、配合剤は1~60重量%含まれていることが好ましい。

【0087】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

・アクリル酸エステル系樹脂粒子の製造

【0088】

やかに混合して本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子を得た。走査型電子顕微鏡写真により、コロイダルシリカが付着した樹脂粒子表面に更にシリコン樹脂微粒子が付着していることを確認した。

【0091】実施例3

シリコン樹脂微粒子をPMMA樹脂微粒子（積水化成工業社製、粒子径0.5 μ m）に変えた以外は、実施例1と同様にして本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子を得た。走査型電子顕微鏡により、架橋アクリル酸エステル粒子表面にPMMA樹脂微粒子が付着していることを確認した。

【0092】実施例4

シリコン樹脂微粒子をフッ素樹脂微粒子（積水化成工業社製、粒子径1.0 μ m）に変えた以外は、実施例1と同様にして得た。走査型電子顕微鏡により、架橋アクリル酸エステル粒子表面にフッ素樹脂微粒子が付着していることを確認した。

【0093】比較例1

シリコン樹脂微粒子を平均粒子径が20 μ mのPMMA樹脂微粒子（積水化成工業社製）に変えた以外は、実施例1と同様にしてアクリル酸エステル系樹脂粒子を得た。

【0094】比較例2

シリコン樹脂微粒子を60重量部に変えた以外は、実施例1と同様にアクリル酸エステル系樹脂粒子を製造したが、均一なものが得られなかった。

【0095】比較例3

実施例5

本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子（実施例1）	15重量部
タルク	21重量部
白雲母	51重量部
赤色酸化鉄	0.6重量部
黄色酸化鉄	1重量部
黒色酸化鉄	0.1重量部
2-エチルヘキサン酸セチル	10重量部
ソルビタンセスキオレエート	1重量部
防腐剤	0.2重量部
香料	0.1重量部

【0097】本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子、タルク、白雲母、赤色酸化鉄、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄をヘンシェルミキサーで混合し、これに、2-エチルヘキサン酸セチル、ソルビタンセスキオレエート、防腐剤 20 を混合溶解したものを加えて均一に混合した。

実施例6

本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子（実施例1）	10.0重量部
ステアリン酸	2.5重量部
セチルアルコール	1.5重量部
ワセリン	5.0重量部
流動パラフィン	10.0重量部
ポリエチレン（10モル）モノオレイン酸エステル	2.0重量部
ポリエチレングリコール1500	3.0重量部
トリエタノールアミン	1.0重量部
精製水	64.5重量部
香料	0.5重量部
防腐剤	適量

【0100】まず、ステアリン酸、セチルアルコール、ワセリン、流動パラフィン、ポリエチレンモノオレイン酸エステルを加熱溶解して、本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子を添加・混合し、70℃に保温する（油相）。また、精製水にポリエチレングリコール、トリエタノールアミンを加え、加熱溶解し、70℃に保温する（水相）。水相に油相を加え、予備乳化を行い、その後ホモミキサーで均一に乳化し、乳化後かきまぜながら30℃まで冷却させることで化粧乳液を得た。

【0101】比較例4

実施例6で使用したアクリル酸エステル系樹脂粒子の代わりに比較例1のアクリル酸エステル系樹脂粒子を用いること以外は、実施例6と全く同じにして化粧乳液を得た。

【0102】比較例5

実施例6で使用したアクリル酸エステル系樹脂粒子の代わりに比較例3のアクリル酸エステル系樹脂粒子を用い

*シリコン樹脂微粒子を1重量部に変えた以外は、実施例1と同様にしてアクリル酸エステル系樹脂粒子を得た。

・外用剤の作成

（1）パウダーファンデーションの製造

【0096】

※【0098】これに、香料を加えて混合した後、粉碎して篩に通した。これを、金皿に圧縮成型してパウダーファンデーションを得た。

・化粧乳液の作成

【0099】

ること以外は、実施例6と全く同じにして化粧乳液を得た。

【0103】上記実施例1～4並びに比較例1及び3のアクリル酸エステル系樹脂粒子、実施例5及び6並びに比較例4及び5の外用剤に関し、パネラー10名による官能試験を行った。この試験における評価項目としては、ざらつき感、ソフト感、皮膚への付着性、皸隠し効果を選び、各々の項目について、以下のような基準で5段階評価を行った。但し、ざらつき感については（）内の基準で評価した。

【0104】

1……悪い	（非常にざらつく）
2……やや悪い	（ざらつく）
3……普通	（ややざらつく）
4……やや良い	（ざらつきほとんどなし）
5……良い	（ざらつき全くなし）

この官能試験の結果を表1に示す。なお、表中の数値は

10名の試験結果の平均値である。

*【表1】

【0105】

*

	ざらつき感	ソフト感	皮膚への付着性	皴隠し効果
実施例1	5.0	4.8	5.0	4.5
実施例2	4.3	4.5	4.8	4.5
実施例3	5.0	4.2	4.3	3.2
実施例4	5.0	5.0	4.4	4.4
実施例5	5.0	4.3	4.0	3.4
実施例6	5.0	4.3	4.2	4.1
比較例1	1.5	2.2	1.5	1.2
比較例3	1.8	3.3	2.0	1.5
比較例4	2.1	1.8	1.5	2.0
比較例5	2.5	3.0	1.8	1.8

【0106】このように、本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子は、それ自体、伸び、滑らかさ、ソフト感は勿論、皮膚への付着性、皴隠し効果も優れており、またこのアクリル酸エステル系樹脂粒子を添加した外用剤もそれらの優れた性質を有していることが判った。

【0107】

【発明の効果】以上本発明の特定の圧縮強度を有する架橋有機系樹脂粒子表面に、特定の有機樹脂粉末が付着あ

20

るいは付着してなるアクリル酸エステル系樹脂粒子を添加した外用剤、塗料や成形用組成物は、従来にない、優れた感触（伸び、滑らかさ、ソフト感）を有している。特に、外用剤に添加したときに、前記感触に加えて、外用剤に優れた皮膚への付着性及び皴隠し効果を付与し、従来にない優れた性能を有する新規な外用剤が得られる。そのため、本発明のアクリル酸エステル系樹脂粒子は、幅広い含有対象物に対しての応用が期待できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AB232 AB432 AC012 AC022
AC242 AC352 AC402 AC442
AC542 AD021 AD042 AD091
AD092 AD151 BB25 CC02
CC12 DD17 EE06 EE07 FF01
FF05